

**CARBON MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE**

Patent Number: JP8069797
Publication date: 1996-03-12
Inventor(s): WADA YASUNARI; OKAZAKI YOSHINORI; NARISAWA YASUSHI
Applicant(s):: JAPAN ENERGY CORP
Requested Patent: ☐ JP8069797
Application Number: JP19940330357 19941207
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/58 ; H01M4/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To establish a technique which easily accomplish the improvement of the capacity of an electrode for a lithium secondary battery and the prevention of deterioration.

CONSTITUTION: This carbon material for a lithium secondary battery electrode is one where plated fine particles of copper having grain diameter, preferably, less than $2\mu\text{m}$ are scattered at least in island shape on the surface of carbon material or the carbon material is plated with fine particles of copper, preferably, less than $2\mu\text{m}$ in grain diameter. For the plating, electroless plating, especially, substitutive plating using copper salt solution where carboxylic acid is added is desirable. One where copper fine particles $0.2\mu\text{m}$ are stuck in island shape to the graphite particles several tens of μm in grain diameter is desirable. This carbon material is made in sheet shape, and is used as a negative electrode. Copper sticks, in the form of fine particles, to the carbon material, and conjointly with the excellent current collective effect of copper, this stabilizes the crystal structure of the carbon material. The manufacture process is extremely simple.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-69797

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
4/02		B		

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-330357	(71) 出願人	000231109 株式会社ジャパンエナジー 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月7日	(72) 発明者	和田 康成 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式 会社ジャパンエナジー磯原工場内
(31) 優先権主張番号	特願平6-164895	(72) 発明者	岡崎 芳則 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式 会社ジャパンエナジー磯原工場内
(32) 優先日	平6(1994)6月24日	(72) 発明者	成澤 靖 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式 会社ジャパンエナジー磯原工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池電極用炭素材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 リチウム二次電池用電極の容量の向上及び劣化防止を簡易に達成する技術を確立すること。

【構成】 炭素材料表面に、好ましくは2 μ m未満の粒径を有する銅のめっき微粒子を少なくとも島状に点在させたリチウム二次電池電極用炭素材料並びに炭素材料に銅のめっきを行う、好ましくは粒径2 μ m未満の銅の微粒子をめっきによって付着させるリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法。めっきは無電解めっき、特にカルボン酸を添加した銅塩溶液を用いる置換めっきが好ましい。粒径数十 μ mの黒鉛粒子に0.2 μ mの銅微粒子を島状に付着したものが好ましい。この炭素材料をシート状にして負極として使用する。炭素材料に銅が微粒子の形態で付着し、銅の優れた集電効果とあいまって、炭素材料の結晶構造を安定化する。製造工程は極めて簡易である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材料表面に銅めっき微粒子が付着していることを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料。

【請求項2】 2～50 μm 粒径の炭素粉末粒子表面に2 μm 未満の粒径を有する、銅めっき微粒子が島状に点在した状態で付着しているか若しくは全体的に皮膜を形成していることを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料。

【請求項3】 銅めっき微粒子が置換めっき及び還元めっきのいずれかにより形成されたものであることを特徴とする請求項1～2のいずれかのリチウム二次電池電極用炭素材料。

【請求項4】 炭素材料に銅めっきを行うことを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法。

【請求項5】 2～50 μm 粒径の炭素粉末粒子表面に粒径2 μm 未満の銅の微粒子をめっきにより付着させることを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法。

【請求項6】 銅めっきが置換めっき及び還元めっきのいずれかにより行われることを特徴とする請求項4～5のいずれかのリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法。

【請求項7】 銅めっきが置換めっきにより行われ、置換めっき液としてカルボン酸を添加した銅塩溶液を用いることを特徴とする請求項6のリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法。

【請求項8】 カルボン酸濃度が、0.1 g/l以上であることを特徴とする請求項7のリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法。

【請求項9】 表面に銅めっき微粒子が付着している炭素材料と結合剤との混練物のシート乃至プレート状加工材であることを特徴とするリチウム二次電池用炭素電極。

【請求項10】 銅めっき微粒子が置換めっき及び還元めっきのいずれかにより形成されたものであることを特徴とする請求項9のリチウム二次電池用炭素電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素材料をベースとするリチウム二次電池電極用炭素材料並びにその製造方法、更にはリチウム二次電池用炭素電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム、ナトリウム等の軽金属を活物質とする負極と、正極と、リチウム塩を溶媒に溶解した電解液を使用するリチウム二次電池の開発が進められている。一般にアルカリ金属を負極活物質に用いた非水電解質系二次電池は、高エネルギー密度である、高起電力である、非水電解液を用いるため作動温度範囲が広い、

長期保存性に優れる、更には軽量小型である等の多くの優れた特長を持っているため、電子機器の小型、省電力化に伴って携帯用電子機器電源をはじめとして、電気自動車や電力貯蔵用などの高性能電池としての実用化が期待されている。しかし、現状の試作電池は、リチウム二次電池が本来有する特性を十分に発現しておらず、サイクル寿命、充放電容量、エネルギー密度ともいまだ不完全なものである。

【0003】 その大きな原因の一つは用いられる負極にある。すなわち、金属リチウムを負極に用いた場合、充電時に析出するリチウムが針状のデンドライトを形成し、セパレータを貫通し、正・負極間の短絡を起こし易くなり、サイクル寿命、安全性の観点で問題がある。また、リチウムの反応性が非常に高いために、負極表面が電解液の分解反応により変成され、そのため、反復使用によって電池容量の低下が起こる問題もある。これらリチウムの二次電池における問題点を解決するために、種々の負極材の検討がなされている。

【0004】 例えば、リチウムを含む合金として、リチウム-アルミニウム合金、ウッド合金等を負極に用いることが検討されている。しかし、作動温度や充放電条件の違いにより結晶構造が変化するなど問題点を有している。

【0005】 そこで、近年炭素材料を負極として利用することが提唱された。充電時に生成するリチウムイオンを黒鉛層間に取り込み（インターカレーション）、いわゆる層間化合物を形成することによりデンドライトの生成を阻止しようとする試みである。炭素は、化学的に安定であり、軽量であり、電子供与性物質及び電子受容性物質のいずれをもドーピングすることが可能であるため基本的に電池用電極として有用な材料である。黒鉛化の進んだ炭素材料について、充放電時の電位の平坦性や高い放電容量が期待できることから、活発な研究が行われている。しかし、例えば黒鉛化の非常に進んだ天然黒鉛を負極に用いると、黒鉛層間へのリチウムのインターカレーション時に、電解液の分解反応が進み負極表面に炭酸リチウム等の不働態膜が形成され、リチウムのインターカレーション、デインターカレーションが著しく阻害される。そのため、初期の充放電容量は比較的大きいが、充放電を繰返すと急激に容量が低下する。すなわち、サイクル劣化が著しい。また、電解液の分解時に発生する分解ガスによる電池内部の圧力上昇が起り、安全上も好ましくない。

【0006】 例えば、特開平4-220948号は、パン系やピッチ系の炭素繊維、人造グラファイト粒子、気相成長グラファイトウイスカーといった種々の炭素材を負極に用いた有機電解液電池について検討した結果、高温貯蔵後に放電容量が著しく減少するという課題を認識して、電子伝導性高分子の被膜（実施例：Li伝導性を有するポリパラフェニレン）を有する炭素材を負極とし

て備える有機電解液電池を記載している。また、ここには、炭素材をあらかじめNi、Co、Cuなどの金属で被覆した炭素電極を試作したことが記載されているが、結局はこの試みを断念し、上記の発明をなしている。

【0007】特開平5-275076号は、カーボン材の表面を例えばCVD法や液相反応法によりアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたりリチウム二次電池用の負極を提唱している。カーボン材の表面にアモルファス炭素の薄膜をコーティングすることにより、リチウムイオンがこのアモルファス炭素薄膜を通り抜けるに際してリチウムイオンに溶媒和していた溶媒が脱離し、溶媒和された状態でリチウムイオンがインターカレーションしなくなり、その結果カーボン層が損傷されたり、破壊されたりして、電池のサイクル特性が急速に劣化することが回避されるというものである。

【0008】特開平5-299073号は、芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面をニッケル等のVIII族の金属元素を含む膜で被覆し、更にその上を炭化水素及びその誘導体の熱分解により生成した炭素材料で被覆する炭素複合体電極材料の製造方法を開示している。VIII族の金属は、炭化水素及びその誘導体の熱分解の触媒として働き、熱分解中堆積される炭素材料中に拡散するので、最終的には芯を形成する高結晶性炭素上を熱分解炭素が直接覆うことになる。

【0009】特開平5-129018号は、層状構造部分が多く含まれかつ電極として十分な強度を持つ炭素電極を開発することを目的として、有機化合物粉体を分散粒子として取り込んだ分散めっき皮膜、三次元網目状構造を有する有機高分子発泡体または不織布に金属を被覆した複合体、固体状の有機化合物に金属を被覆した複合体を焼成し、金属と炭素からなる複合電極を作成することを提唱している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】これらは炭素電極材表面を補強或いは保護しつつ、充電時に生成するリチウムイオンを黒鉛層間に取り込み（インターカレーション）、いわゆる層間化合物を形成することによりデンドライトの生成を阻止しようとする試みであるといえる。これら方法は、容量の向上や劣化防止に効果はあるものの、特殊な電子伝導性高分子の被膜を必要とするか、または所要の炭素複合構造を形成する工程が極めて複雑である。つまり、従来の技術では、導電性高分子、炭素等で炭素材料をコートするため工程的に異なった装置、方法の組合せが必要とされ、複雑になり、またコスト高となっている。金属と炭素の複合体の製造においてもめっき、かき取り、焼成等の工程を経るため複雑な作業となる。

【0011】本発明の課題は、リチウム二次電池用電極の容量の向上及び劣化防止をもっと簡易にまた安価に達成する技術を確立することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、炭素粉末のような炭素材料に銅を置換めっき或いは還元めっきのような無電解めっきに代表されるめっき技術によって形成すると、銅が炭素材料に微粒子の形態で付着し、これを結合剤と混練し、シート乃至プレート状に加工して電極とすると、銅の優れた集電効果とあいまって、リチウムのインターカレーション-デインターカレーションを許容しつつ炭素材料の結晶構造が安定化され、非常に有用なリチウム二次電池用電極が簡易にそして安価に得られることを見出した。この知見に基づいて、本発明は、炭素材料表面に銅めっき微粒子が付着していることを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料、特に2~50μm粒径の炭素粉末粒子表面に2μm未満の粒径を有する、銅めっき微粒子が島状に点在した状態で付着するか若しくは全体的に皮膜を形成していることを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料を提供する。本発明はまた、炭素材料に銅めっきを行うことを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法、特に2~50μm粒径の炭素粉末粒子表面に粒径2μm未満の銅の微粒子をめっきにより付着させることを特徴とするリチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法を提供する。本発明は更に、表面に銅めっき微粒子が付着している炭素材料を結合剤と混練物のシート乃至プレート状加工材であることを特徴とするリチウム二次電池用炭素電極をも提供する。銅めっき微粒子は好ましくは置換めっきや還元めっきのような無電解めっきにより形成されるが、カルボン酸を添加した置換めっきが特に好ましい。

【0013】

【作用】炭素材料、特に炭素粉末粒子の表面に集電効果に優れた銅を、好ましくは2μm未満の粒径を有する銅のめっき微粒子の形態で少なくとも島状に付着させることにより、これをシート乃至プレート状に加工して電極とすると、銅は集電作用を高めそして炭素材料の結晶構造を安定化する。電極をリチウム二次電池負極として電池に組み込んだ場合、充電時、電解液に溶媒和されたリチウムイオンが負極近傍に接近した時、負極表面に島状に点在する若しくは被覆された銅被膜で電解液は少なくとも部分的にカットされ、多くは溶媒を除かれたリチウムイオンが、炭素材料の黒鉛層間にインターカレートするものと考えられる。炭素材料に銅めっきを行うことによって、所望の銅微粒子が炭素材料表面に効果的に付着し、まためっき、水洗ろ過、乾燥という簡易な一連の工程を経るだけで、従来からの課題である容量の向上及び劣化防止を容易に達成することができ、従来に比べて工程が数段簡素になる。

【0014】

【発明の具体的な説明】本発明に用いる炭素材料は、天然及び人造黒鉛（グラファイト）、易黒鉛化炭素、難黒

鉛化炭素、メソカーボンマイクロピーズ、有機樹脂、及び石油、石炭系ピッチ等の炭化物あるいは黒鉛化物を用いることが出来る。なかでも、天然及び人造黒鉛や黒鉛層の発達し易い石油あるいは石炭系のメソフェーズピッチからの焼成品が特に好ましい。充放電容量が大きく、電位の平坦性に優れる二次電池の負極材としては、比較的黑鉛化度の進んだ炭素材料が有望である。しかし、この様な黒鉛化度の進んだ炭素材料を負極に用い、充放電を繰り返すと徐々に充放電容量が低下してくることがひとつの問題であったわけである。

【0015】原料としての炭素材料の形態は、一般的には粉末であるが、上述した材料から得られる粉砕物、繊維、シート、紡糸、ウイスカあるいはフィルム等を使用することも阻むものではない。しかしながら、取扱上、炭素材料は2~50 μ m粒径の炭素粉末粒子とすることが好ましい。

【0016】銅めっきは、炭素材料表面に銅めっき微粒子を付着させることのできるものならいずれも使用でき、炭素材料の形態に応じて、電気めっき或いは無電解めっきにより実施される。簡便性や生成されるめっきの付着状態等の観点から無電解めっきが好ましい。例えば、無電解めっきの場合、一般的な置換めっき浴もしくは還元めっき浴を用いて、炭素材料を懸濁若しくは浸漬させて置換めっき或いは還元めっきにより行う。その後水洗、ろ過、乾燥を行う。

【0017】置換めっきは好ましくは、炭素材料と還元用の金属粉末を、カルボン酸を添加した銅塩溶液中で反応させることにより行う。カルボン酸は必ずしも添加する必要はないが、カルボン酸を加えた方が、炭素材料表面に付着する銅微粒子の大きさがより小さくなるために好ましい。添加するカルボン酸としては、蟻酸、酢酸、またはプロピオン酸が用いられる。カルボン酸の濃度は、0.1g/l以上が好ましい。0.1g/l未満ではほとんど効果がない。還元用の金属粉末としては、銅より卑な金属粉末であれば良い。酸性硫酸銅(CuSO₄)水溶液に酢酸および鉄粉を添加したものが置換めっき浴として代表的に使用される。

【0018】還元めっき浴としては、硫酸銅、硝酸銅などの、銅の塩を含む溶液に還元剤を加えて調整した市販還元めっき剤を使用することができる。

【0019】銅めっきに際して、銅は炭素材料表面に微粒子として付着する。2 μ m未満の、多くは0.01~2 μ mの粒径を有する銅の微粒子の形態で付着することが好ましい。銅微粒子は炭素材料表面のくぼみに入り込み、また島状に点在して或いは全体的に皮膜を形成して炭素材料の構造を安定化する。このため、2 μ m未満の粒径の銅微粒子を付着させることが必要とされ、これを容易に実現するためにめっき法、好ましくは無電解めっき法、特に置換めっき法が採用される。

【0020】銅の付着量は、炭素材料に対して1~10

重量%、好ましくは2~6重量%を構成するようなものとされる。1重量%未満では集電効果が不十分となり、高速充放電がし難くなり、また電気容量も低下する。10重量%を超えると、炭素材料の割合が低減し、また厚い皮膜を構成してリチウムのインターカレーション-デインターカレーションが抑制されるようになる。2~50 μ m粒径の炭素粉末を使用し、その粒子表面に2 μ m未満の粒径を有する、銅のめっき微粒子が島状に点在した状態で付着するようにすることが好ましい。但し、銅微粒子が全体的に皮膜を形成することを阻むものではない。

【0021】銅微粒子が付着若しくは銅微粒子で全体的に被覆された炭素材料は、必要に応じてポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン等の結合剤を添加して、加圧ロール成型してシート化あるいはプレート状にした後、対極にリチウム金属を用いて還元反応を行うことにより、高性能な負極とすることが出来る。

【0022】本発明による負極を用いた二次電池とする際、リチウム二次電池として一般に使用される電解液がいずれも使用できる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒を単独あるいは混合して用いることが可能である。エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合液が好適例の一つである。電解質としては、例えば、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆等の安定なアニオンを生成するリチウム塩が好適である。

【0023】

【実施例】以下実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

【0024】(実施例) 粒径数十 μ mの人造黒鉛粉末(石油ピッチを熱分解してグラファイト化したものと思われる)を使用し、CuSO₄溶液にFe粉及び酢酸3g/l水溶液を添加したCu置換めっき液を用いてCu5wt%を目標にめっきを行い、その後生成したCuが島状に点在する状態で付着したCuめっき黒鉛粉末95wt%にテフロン5wt%混練し、シート状にした電極材をLiメタルを対極として電気的容量を測定した。容量は370mAh/gであった。尚、電解液はエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)混合液中に電解質としてLiClO₄を1モル/l溶解させたものを使用した。最終放電電位は1.6Vとした。

【0025】(比較例) 人造黒鉛95wt%とテフロン5wt%とを混練し、シート状にしたものの電気的容量を実施例と同様にして測定した。容量は260mAh/gであった。

【0026】

【発明の効果】本発明では、炭素材料に銅めっきを行う

(5)

特開平8-69797

7

ことによって、めっき、水洗、ろ過、乾燥という簡易な
一連の工程を経るだけで、それから作成される電極の容

8

量の向上及び劣化防止を容易に達成することができる。
従来技術に比べて工程が数段簡素になる。